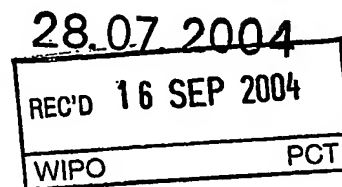


日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   7 月 3 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 2 8 4 5 0 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 2 8 4 5 0 8 ]

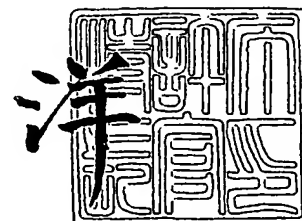
出   願   人            呉羽化学工業株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   9 月   2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P6015  
【提出日】 平成15年 7月31日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07F 9/09  
G02B 1/04

【発明者】  
    【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社内  
    【氏名】 林 直樹

【発明者】  
    【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社内  
    【氏名】 上遠野 浩樹

【特許出願人】  
    【識別番号】 000001100  
    【氏名又は名称】 呉羽化学工業株式会社

【代理人】  
    【識別番号】 100088155  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】  
    【識別番号】 100092657  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 014708  
    【納付金額】 21,000円

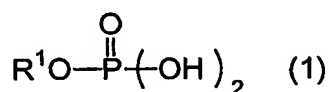
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

下記式 (1) ;

【化 1】

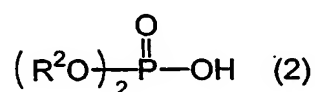


(式中、 $R^1$ は、炭素数が4～18であり、且つ、アルキル基、オキシアルキレン単位を有する第1の炭化水素基又はエステル結合を有する第2の炭化水素基を示す。)

で表されるリン酸モノエステル成分と、

下記式 (2) ;

【化 2】



(式中、 $R^2$ は、炭素数が4～18であり、且つ、アルキル基、オキシアルキレン単位を有する第1の炭化水素基又はエステル結合を有する第2の炭化水素基を示し、互いに同一でも異なってもよい。)

で表されるリン酸ジエステル成分と、を含んでおり、

前記リン酸モノエステル成分と前記リン酸ジエステル成分との割合がモル比で30 : 70～74 : 26である、

ことを特徴とするリン酸エステル組成物。

## 【請求項 2】

当該リン酸エステル組成物は、前記  $R^1$  と前記  $R^2$  とが同一の基のものである、

ことを特徴とする請求項 1 記載のリン酸エステル組成物。

## 【請求項 3】

前記リン酸モノエステル成分と前記リン酸ジエステル成分との割合がモル比で35 : 65～70 : 30である、

ことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のリン酸エステル組成物。

## 【請求項 4】

前記アルキル基が炭素数6～12のものである、

ことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載のリン酸エステル組成物。

## 【請求項 5】

前記アルキル基が2-エチルヘキシル基又は8-メチルノニル基である、

ことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載のリン酸エステル組成物。

## 【請求項 6】

前記オキシアルキレン単位がオキシエチレン単位、オキシプロピレン単位及びオキシブチレン単位のうち少なくとも一つを含む、

ことを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載のリン酸エステル組成物。

## 【請求項 7】

前記オキシアルキレン単位の繰返し数が1～7である、

ことを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載のリン酸エステル組成物。

## 【請求項 8】

銅イオンを主成分とする金属イオンと、請求項 1～7 のいずれか一項に記載のリン酸エステル組成物と、を含む、

ことを特徴とする組成物。

## 【請求項 9】

前記銅イオンに対するリン酸エステル組成物に含まれる水酸基の合計量の割合 (OH基/

Cu) が、モル比で 1～6 である、  
ことを特徴とする請求項 8 記載の組成物。

【請求項 10】

請求項 8 又は 9 記載の組成物を含む、  
ことを特徴とする赤外線吸収組成物。

【請求項 11】

当該赤外線吸収組成物が樹脂中に含有されてなる、  
ことを特徴とする請求項 10 記載の赤外線吸収組成物。

【請求項 12】

前記樹脂がポリビニルアセタール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体又は該共重合体の部分鹼化物である、  
ことを特徴とする請求項 11 記載の赤外線吸収組成物。

【請求項 13】

当該赤外線吸収組成物における銅イオンの含有割合が 0.1～20 質量%である、  
ことを特徴とする請求項 10～12 のいずれか一項に記載の赤外線吸収組成物。

【請求項 14】

請求項 10～13 のいずれか一項に記載の赤外線吸収組成物からなる、ことを特徴とする赤外線吸収シート。

【請求項 15】

請求項 10～13 のいずれか一項に記載の赤外線吸収組成物からなる、ことを特徴とする赤外線吸収フィルム。

【請求項 16】

請求項 8 又は 9 記載の組成物を含む、  
ことを特徴とする赤外線吸収コーティング。

【請求項 17】

請求項 10～13 のいずれか一項に記載の赤外線吸収組成物を含む、  
ことを特徴とする赤外線吸収コーティング。

【請求項 18】

請求項 14 記載の赤外線吸収シート、請求項 15 記載の赤外線吸収フィルム又は請求項 16 若しくは 17 記載の赤外線吸収コーティングを有してなる、  
ことを特徴とする合わせガラス用中間膜。

【請求項 19】

請求項 10～13 のいずれか一項に記載の赤外線吸収組成物、請求項 14 記載の赤外線吸収シート、請求項 15 記載の赤外線吸収フィルム、請求項 16 若しくは 17 記載の赤外線吸収コーティング又は請求項 18 記載の合わせガラス用中間膜と、  
透光性材料からなる基材と、  
を備えることを特徴とする赤外線吸収複合体。

【請求項 20】

請求項 10～13 のいずれか一項に記載の赤外線吸収組成物、請求項 14 記載の赤外線吸収シート、請求項 15 記載の赤外線吸収フィルム、請求項 16 若しくは 17 記載の赤外線吸収コーティング又は請求項 18 記載の合わせガラス用中間膜が少なくとも 2 枚の透光性材料からなる基材の間に設けられてなる、  
ことを特徴とする赤外線吸収複合体。

【請求項 21】

前記透光性材料がガラス又はプラスチックである、  
ことを特徴とする請求項 19 又は 20 記載の赤外線吸収複合体。

【請求項 22】

請求項 19 又は 20 記載の赤外線吸収複合体を備える、  
ことを特徴とする建材。

【請求項 23】

可視光に対する透過率が70%以上、且つ、波長700～1000nmの光に対する透過率が40%以下である、  
ことを特徴とする合わせガラス用中間膜。

【請求項24】

当該合わせガラス用中間膜がポリビニルアセタール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体又は該共重合体の部分鹸化物を含有してなる、  
ことを特徴とする請求項23記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項25】

可視光に対する透過率が70%以上、且つ、波長700～1000nmの光に対する透過率が40%以下である、  
ことを特徴とする赤外線吸収複合体。

【請求項26】

当該赤外線吸収複合体がポリビニルアセタール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体又は該共重合体の部分鹸化物を含有してなる、  
ことを特徴とする請求項25記載の赤外線吸収複合体。

【請求項27】

可視光に対する透過率が70%以上、且つ、波長700～1000nmの光に対する透過率が40%以下である、  
ことを特徴とする合わせガラス。

【請求項28】

当該合わせガラスがポリビニルアセタール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体又は該共重合体の部分鹸化物を含有してなる、  
ことを特徴とする請求項27記載の合わせガラス。

【請求項29】

可視光に対する透過率が70%以上、且つ、波長700～1000nmの光に対する透過率が40%以下である、  
ことを特徴とする建材。

【請求項30】

当該建材がポリビニルアセタール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体又は該共重合体の部分鹸化物を含有してなる、  
ことを特徴とする請求項29記載の建材。

**【書類名】明細書**

**【発明の名称】**リン酸エステル組成物、これを含む組成物、赤外線吸収組成物、赤外線吸収シート、赤外線吸収フィルム赤外線吸収コーティング、合わせガラス用中間膜、赤外線吸収複合体及び建材

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、リン酸エステル組成物、これを含む組成物、赤外線吸収組成物、赤外線吸収シート、赤外線吸収フィルム赤外線吸収コーティング、合わせガラス用中間膜、赤外線吸収複合体及び建材に関する。

**【背景技術】****【0002】**

特許文献1には、赤外線又はこれよりも長い波長域の光線を高い効率で遮断等させる性能を有し、しかも、可視光線の透過率が大きく、十分な耐熱性や表面硬度を容易に得ることができる熱線吸収性複合体が開示されている。かかる熱線吸収性複合体は、透明性材料よりなる基層と上層との間に中間層を備えており、中間層は樹脂成分と赤外線吸収成分とを含有する。赤外線吸収成分には、2価の銅イオンと、リン酸エステル又はホスホン酸エステルからなるリン含有化合物とが含有されている。

**【特許文献1】**特開平9-211220号公報

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

赤外線吸収複合体は、例えば、車両用合わせガラスとして使用することができる。この車両用合わせガラスの中間層は、2枚のガラス間に設けられており、赤外線吸収組成物から構成されている。ところで、車両が炎天下に放置されたとき、合わせガラスの表面温度は60℃程度又はそれ以上に達することがある。このように合わせガラスの表面温度が高くなると、合わせガラスに濁りが生じ、やがて可視光の透過率が低下することがある。こうなると、赤外線吸収性能は担保されるものの、車両内部からの視認性が悪化してしまう。

**【0004】**

そこで、本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、常温のみならずこれよりも高い温度においても高い可視光透過率を有し、赤外線吸収性能にも優れるリン酸エステル組成物、これを含む組成物、赤外線吸収組成物、赤外線吸収シート、赤外線吸収フィルム赤外線吸収コーティング、合わせガラス用中間膜、赤外線吸収複合体及び建材を提供することを目的とする。

**【課題を解決するための手段】****【0005】**

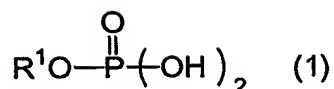
上記目的を達成するために、本発明者は、銅イオンを主成分とする金属イオンとリン酸エステル組成物とを含む組成物の分光特性について鋭意研究を重ねたところ、リン酸エステル化合物の置換基の種類やその鎖長、及びリン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との含有割合によって、高い温度での濁りの状態が変化し、可視光透過性が変化すると知見を得た。更に詳細に検討を行ったところ、高い温度においても濁りが生じず優れた可視光透過性を保持できる組成を見出し、本発明を完成するに至った。

**【0006】**

すなわち、本発明のリン酸エステル組成物は、下記式(1)で表されるリン酸モノエステル成分と、下記式(2)で表されるリン酸ジエステル成分と、を含んでおり、リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との割合がモル比で30:70~74:26であることを特徴とする。

**【0007】**

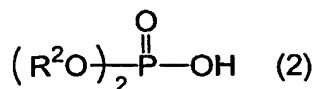
## 【化1】



(式中、 $R^1$ は、炭素数が4～18であり、且つ、アルキル基、オキシアルキレン単位を有する第1の炭化水素基又はエステル結合を有する第2の炭化水素基を示す。)

## 【0008】

## 【化2】



(式中、 $R^2$ は、炭素数が4～18であり、且つ、アルキル基、オキシアルキレン単位を有する第1の炭化水素基又はエステル結合を有する第2の炭化水素基を示し、互いに同一でも異なってもよい。)

上記リン酸エステル組成物と、後述の金属イオンとを組み合わせた場合に常温のみならずこれよりも高い温度においても、それを含む基材は高い可視光透過率を有し、赤外線吸収性能にも優れるようになる。かかる効果が得られるのは、上記リン酸エステル組成物がリン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分とを特定の割合で含み、これらのリン酸エステル成分が特定の置換基を有していることに起因するものと考えられる。

## 【0009】

また、当該リン酸エステル組成物は、 $R^1$ と $R^2$ とが同一の基のものであることが好ましい。 $R^1$ と $R^2$ とが同種の基のものであると、樹脂組成物とした場合に相溶性や分散性が良好になる。

## 【0010】

さらに、リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との割合がモル比で35：65～70：30であることが好ましい。

## 【0011】

さらに、上記アルキル基は、炭素数6～12のものが好ましく、2-エチルヘキシル基又は8-メチルノニル基であるとより好ましい。さらにまた、上記オキシアルキレン単位は、オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位及びオキシブチレン単位のうち少なくとも一つを含むことが好ましく、オキシアルキレン単位の繰返し数が1～7であると有用である。

## 【0012】

本発明はまた、銅イオンを主成分とする金属イオンと、上記リン酸エステル組成物と、を含むことを特徴とする組成物を提供する。

## 【0013】

上記組成物は、リン酸エステル組成物のリン酸基が配位結合及び又はイオン結合により銅イオン等の金属イオンに結合している。この銅イオン等の金属イオンは、リン酸エステルに囲まれた状態で組成物中に溶解又は分散されており、この銅イオン等の金属イオンのd軌道間の電子遷移によって赤外線が吸収される。そして、リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との割合がモル比で30：70～74：26であると、最も赤外線吸収率が高くなる（最も透過率が低くなる）とともに、常温のみならずこれよりも高い温度においても可視光透過率が最も高くなる。

## 【0014】

この場合、銅イオンに対するリン酸エステル組成物に含まれる水酸基の合計量の割合（OH基/Cu）が、モル比で1～6であると有用である。かかる構成を採用することにより、銅イオンに特有の光学特性を有効に発揮できるようになる。

## 【0015】

本発明はさらに、上記組成物を含むことを特徴とする赤外線吸収組成物を提供する。かかる赤外線吸収組成物は、金属イオンが結合した特定成分からなる上記組成物を含有するものであるため、常温のみならずこれよりも高い温度においても高い可視光透過率を有し、赤外線吸収性能にも優れるようになる。

【0016】

また、当該赤外線吸収組成物は、樹脂中に含有されてなるものであってもよい。また、上記樹脂は、ポリビニルアセタール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体又は該共重合体の部分鹸化物であると有用である。赤外線吸収組成物が、かかる樹脂中に含有されたものであると、基材への接着が容易になる。

【0017】

またさらに、当該赤外線吸収組成物における銅イオンの含有割合が0.1～20質量%であることが好ましい。かかる構成を採用することにより、銅イオンに特有の光学特性を有効に発揮できるようになる。

【0018】

本発明はまたさらに、上記赤外線吸収組成物からなることを特徴とする赤外線吸収シート、上記赤外線吸収組成物からなることを特徴とする赤外線吸収フィルム、上記組成物を含むことを特徴とする赤外線吸収コーティング、上記赤外線吸収組成物を含むことを特徴とする赤外線吸収コーティングを提供する。

【0019】

上記組成物や上記赤外線吸収組成物は、分子構造中に不飽和二重結合を有さず、樹脂と共に重合させて安定化することが不要であるため、上記組成物や上記赤外線吸収組成物を溶媒に溶解又は分散させたものを塗布して乾燥させたり、熱成形させたり、といった方法によって、赤外線吸収シート、赤外線吸収フィルム、赤外線吸収コーティングを容易に得ることができる。

【0020】

本発明はさらにまた、上記赤外線吸収シート、上記赤外線吸収フィルム又は上記赤外線吸収コーティングを有してなることを特徴とする合わせガラス用中間膜を提供する。

【0021】

上記赤外線吸収シート、上記赤外線吸収フィルム又は上記赤外線吸収コーティングは、上記赤外線吸収特性及び可視光透過特性を有するため、合わせガラス用中間膜として有用である。

【0022】

本発明はまた、上記赤外線吸収組成物、上記赤外線吸収シート、上記赤外線吸収フィルム、上記赤外線吸収コーティング又は上記合わせガラス用中間膜と、透光性材料からなる基材と、を備えることを特徴とする赤外線吸収複合体、及び、上記赤外線吸収組成物、上記赤外線吸収シート、上記赤外線吸収フィルム又は上記赤外線吸収コーティング又は上記合わせガラス用中間膜が少なくとも2枚の透光性材料からなる基材の間に設けられてなることを特徴とする赤外線吸収複合体を提供する。

【0023】

このような赤外線吸収複合体は、上述の如く赤外線吸収特性及び可視光透過特性に優れた赤外線吸収組成物を用いるものであるから、常温のみならずこれよりも高い温度においても高い可視光透過率を有し、赤外線吸収性能にも優れるようになる。

【0024】

また、上記透光性材料はガラス又はプラスチックであると有用であるため、上記赤外線吸収複合体は合わせガラスとしても好適である。

【0025】

本発明はさらに、上記赤外線吸収複合体を備えることを特徴とする建材を提供する。かかる建材は、上述したリン酸エステル組成物を含む赤外線吸収組成物が付与されて一体を成す建材である。このため、本発明の建材は、常温のみならずこれよりも高い温度においても高い可視光透過率を有し、赤外線吸収性能にも優れるようになる。なお、本発明の建



材は、建築物の部材料に限られず、例えば移動車両の窓に用いられるような外光を取り込むための部材を含んでおり、より具体的には、例えば、アーケード等の通路の天蓋材、カーテン、カーポートやガレージの天蓋、サンルームの窓又は壁材、ショーウィンドウやショーケースの窓材、テント又はその窓材、ブラインド、定置住宅や仮設住宅等の屋根材や天窗その他窓材、自動車、船舶、航空機又は電車（鉄道）車両の窓材、道路標識等の塗装面の被覆材、その他パラソル等の日除け具材、等が挙げられる。但し、これらに限定されない。

#### 【0026】

本発明はまたさらに、可視光に対する透過率が70%以上、且つ、波長700～1000nmの光に対する透過率が40%以下であることを特徴とする合わせガラス用中間膜、赤外線吸収複合体、合わせガラス、及び建材を提供する。

#### 【0027】

また、上記合わせガラス用中間膜、上記赤外線吸収複合体、上記合わせガラス、及び上記建材は、ポリビニルアセタール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体又は該共重合体の部分鹸化物を含有してなるものであると有用である。

#### 【発明の効果】

#### 【0028】

本発明によれば、常温のみならずこれよりも高い温度においても高い可視光透過率を有し、赤外線吸収性能にも優れるリン酸エステル組成物、これを含む組成物、赤外線吸収組成物、赤外線吸収シート、赤外線吸収フィルム、赤外線吸収コーティング、合わせガラス用中間膜、赤外線吸収複合体及び建材を提供することが可能になる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0029】

以下、本発明の実施の形態に関し、詳細に説明する。

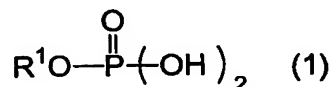
#### 【0030】

(リン酸エステル組成物)

本発明のリン酸エステル組成物は、下記式(1)で表されるリン酸モノエステル成分と、下記式(2)で表されるリン酸ジエステル成分とを含むものである。下記式中の $R^1$ 及び $R^2$ は、炭素数が4～18であり、且つ、アルキル基、オキシアルキレン単位を有する第1の炭化水素基又はエステル結合を有する第2の炭化水素基を示す。複数個存在する $R^2$ においては、互いに同一でも異なってもよい。上記リン酸エステル組成物においては、 $R^1$ 及び $R^2$ として特定の上記置換基を有するため、銅イオンを主成分とする金属イオンと組み合わせた時の溶媒や樹脂等の媒体に対する溶解性又は分散性が良好である。また、 $R^1$ 及び $R^2$ の炭素数は4～18であるが、好ましくは6～12であり、より好ましくは8～12である。炭素数が4未満あるいは炭素数が18を超えると、銅イオンを主成分とする金属イオンと組み合わせて樹脂組成物とした場合に樹脂との相溶性が低下する。

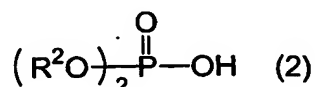
#### 【0031】

#### 【化3】



#### 【0032】

#### 【化4】



上記アルキル基としては、直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基が挙げられ、分枝状であることが好ましく、例えば、2-エチルヘキシル基、8-メチルノニル基が好適に使用

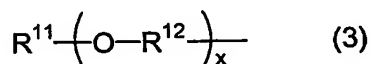
される。かかる置換基を採用することにより、後述の銅イオンを主成分とする金属イオンと組み合わせた場合に、常温のみならずこれよりも高い温度、例えば70℃以上の温度（以下、「高温時」という場合がある。）においても可視光透過性や赤外線吸収性に優れるようになる。

【0033】

また、上記第1の炭化水素基としては、下記式（3）で表される炭化水素基が挙げられる。

【0034】

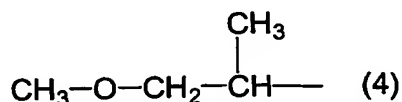
【化5】



式中、 $R^{11}$ は炭素数1～16、好ましくは1～10、更に好ましくは1～6のアルキル基である。 $R^{11}$ の炭素数が16を超えると、銅イオンを主成分とする金属イオンと組み合わせて樹脂組成物とした場合に樹脂との相溶性が低下することがある。また、 $OR^{12}$ はオキシアルキレン単位であり、オキシアルキレン単位としては、オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、オキシブチレン単位、オキシペンチレン単位、オキシヘキシレン単位が挙げられ、オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位及びオキシブチレン単位のうち少なくとも一つを含むことが好ましい。また、オキシアルキレン単位は、単一種類又は複数種類のオキシアルキレン単位から構成されていてもよい。例えば、オキシアルキレン単位がオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位から構成される場合、オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位はブロック結合していてもランダム結合していてもよい。また、オキシアルキレン単位の繰返し数 $x$ は1～7が好ましく、より好ましくは1～5であり、更に好ましくは1～3である。かかる繰返し数 $x$ が7を超えると、樹脂組成物としたときの硬度が大幅に低下する傾向がある。なお、第1の炭化水素基においては、合計炭素数が4～18の範囲内になるように $R^{11}$ 、オキシアルキレン単位（ $OR^{12}$ ）及び $x$ が適宜選択される。第1の炭化水素基としては、後述の銅イオンを主成分とする金属イオンと組み合わせた場合に高温時においても可視光透過性や赤外線吸収性に優れるため下記式（4）及び下記式（5）で表されるオキシプロピレン単位を有する炭化水素基が好適に使用される。

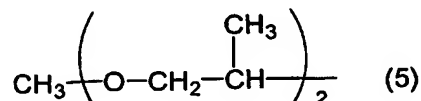
【0035】

【化6】



【0036】

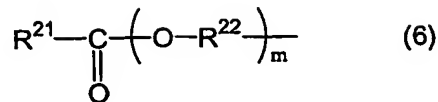
【化7】



さらに、エステル結合を有する第2の炭化水素基としては、下記式（6）又は下記式（7）で表すことができる。

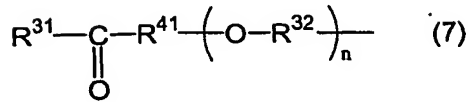
【0037】

【化 8】



【0038】

【化 9】



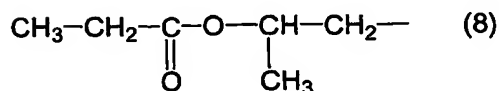
式中、 $\text{R}^{21}$  及び  $\text{R}^{31}$  は炭素数 1～16、好ましくは 1～10、更に好ましくは 1～6、特に好ましくは 1～3 のアルキル基である。 $\text{R}^{21}$  の炭素数が 16 を超えると、銅イオンを主成分とする金属イオンと組み合わせて樹脂組成物とした場合に樹脂との相溶性が低下することがある。また、 $\text{R}^{22}$  及び  $\text{R}^{32}$  は炭素数 1～6、好ましくは 1～4、更に好ましくは 3～4、特に好ましくは 3 のアルキレン単位である。すなわち、オキシアルキレン単位 ( $\text{OR}^{22}$ 、 $\text{OR}^{32}$ ) としては、オキシメチレン単位、オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、オキシブチレン単位、オキシペンチレン単位、オキシヘキシレン単位などが挙げられ、特にオキシプロピレン単位及びオキシブチレン単位が好ましい。この  $\text{R}^{22}$  及び  $\text{R}^{32}$  の炭素数が 6 を超える場合には、リン酸エステル組成物を溶媒や樹脂中に高い割合で分散させることが困難となる。また、 $\text{R}^{41}$  は炭素数が 1～10、好ましくは 3～6、更に好ましくは 3～4、特に好ましくは 3 のアルキレン基である。上記式 (6) で表される炭化水素基における  $m$  は、1～6、好ましくは 1～3 の整数である。この  $m$  の値が 6 を超えると、例えば、樹脂組成物としての硬度が大幅に低下し、 $m$  の値が 0 のときは樹脂中に銅イオンを分散させることが困難となる傾向がある。また、上記式 (7) で表される炭化水素基における  $n$  は、0～5、好ましくは 0～2 の整数である。なお、第 2 の炭化水素基の合計炭素数が 4～18 の範囲内になるように、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$  及び  $m$ 、並びに  $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{41}$  及び  $n$  が適宜選択される。

【0039】

第 2 の炭化水素基としては、下記式 (8) で表される炭化水素基が好適に使用される。かかる炭化水素基を採用することにより、リン酸エステル組成物の熱的安定性が優れるようになる。

【0040】

【化 10】



本発明のリン酸エステル組成物におけるリン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との割合はモル比で 30：70～74：26 であるが、好ましくは 35：65～70：30 であり、より好ましくは 40：60～65：35 である。リン酸モノエステル成分の割合が 30 モル%未満（リン酸ジエステル成分の割合が 70 モル%超）となると、後述の銅イオンを主成分とする金属イオンと組み合わせた場合に赤外線吸収性能が不十分となったり、高温時における可視光透過率が低下する。また、リン酸モノエステル成分の割合が 74 モル%超（リン酸ジエステル成分の割合が 26 モル%未満）であると、銅イオンと組み合わせたときの反応生成物が析出することがあり、また、赤外線吸収性能や高温時における可視光透過率が低下する。

【0041】

本発明のリン酸エステル組成物は、下記の (i)～(iii) の方法により製造することができる。(i) 無溶媒又は適宜の有機溶剤中で、特定のアルコールと、五酸化リンとを反

応させる方法である。かかる反応に用いられる有機溶剤としては、五酸化リンと反応しない有機溶剤であって、例えばトルエン、キシレンが好適に用いられる。また、特定のアルコールと五酸化リンとの反応条件は、反応温度が0～100℃、好ましくは40～80℃であり、反応時間が1～24時間、好ましくは4～9時間である。この方法においては、例えば特定のアルコール及び五酸化リンをモル比で3：1となる割合で用いることにより、リン酸モノエステル成分と、リン酸ジエステル成分との割合が略1：1の混合物が得られる。また、特定のアルコールと五酸化リンとの割合及び反応条件を適宜選択することにより、リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との割合が、モル比で30：70～74：26の範囲内で調整することが可能になる。

#### 【0042】

(ii) 無溶媒又は適宜の有機溶剤中で、特定のアルコールとオキシハロゲン化リンとを反応させ、得られる生成物に水を添加して加水分解する方法である。オキシハロゲン化リンとしては、例えばオキシ塩化リンを好適に用いられる。また、特定のアルコールとオキシハロゲン化リンとの反応に用いられる有機溶剤としては、オキシハロゲン化リンと反応しない有機溶剤であって、例えばトルエン、キシレンが好適に用いられる。そして、特定のアルコールとオキシハロゲン化リンとの反応条件は、反応温度が0～110℃、好ましくは40～80℃であり、反応時間が1～20時間、好ましくは2～8時間である。また、この方法においては、例えば特定のアルコール及びオキシハロゲン化リンをモル比で1：1となる割合で用いることにより、モノエステルを得ることができる。さらに、反応触媒として塩化アルミニウム ( $AlCl_3$ ) 等のルイス酸触媒や副生する塩酸のキャッチ剤としては、トリエチルアミン、ピリジン等の塩基を用いることができる。これらの反応触媒や塩酸キャッチ剤を用いることにより、リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との混合物が得られる。そして、この特定のアルコールとオキシハロゲン化リンとの割合及び反応触媒を含む反応に係る条件を適宜選択することにより、リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との割合はモル比で30：70～74：26の範囲内で調整することが可能になる。

#### 【0043】

(iii) 無溶媒又は適宜の有機溶剤中で、特定のアルコールと三ハロゲン化リンとを反応させることにより、ホスホン酸エステル化合物を合成し、その後、得られたホスホン酸エステル化合物を酸化する方法である。三ハロゲン化リンとしては、例えば三塩化リンが好適に用いられ、有機溶剤としてはヘキサン、ヘプタンが好適に用いられる。そして、特定のアルコールと三ハロゲン化リンとの反応条件は、反応温度が0～90℃、好ましくは40～75℃であり、反応時間が1～10時間、好ましくは2～5時間である。上記ホスホン酸エステル化合物を酸化する手段としては、ホスホン酸エステル化合物に例えば塩素ガス等のハロゲンを反応させることにより、ホスホロハロリデート化合物を合成し、このホスホロハロリデート化合物を加水分解する手段を利用することができる。ここで、ホスホン酸エステル化合物とハロゲンとの反応温度は0～40℃が好ましく、特に好ましくは5～25℃である。また、ホスホン酸エステル化合物を酸化する前に、このホスホン酸エステル化合物を蒸留して精製してもよい。この方法においては、例えば特定のアルコール及び三ハロゲン化リンをモル比で3：1となる割合で用いることにより、リン酸ジエステル成分が高い純度で得られる。また、特定のアルコールと三ハロゲン化リンとの割合及び反応条件を選択することにより、リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との混合物が得られ、このとき、その割合はモル比で30：70～74：26の範囲内で調整される。

#### 【0044】

以上の (i) ～ (iii) の方法で得られたリン酸エステル組成物の好適な具体例としては、下記式 (9) - a ～ b、下記式 (17) a ～ b で表される組成物が挙げられる。ここで、下記式中、a はリン酸モノエステル成分を示し、b はリン酸ジエステル成分を示す。これらのリン酸エステル化合物は、リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との割合がモル比で30：70～74：26の範囲内になるように調製される。また、リン酸

モノエステル成分及びリン酸ジエステル成分を上記特定割合に調製する際、下記式(9) - a 及び (9) - b で表されるリン酸エステル組成物のように、 $R^1$  と  $R^2$  とが同一の基のものであるリン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分とを含む組成物や、(9) - a 及び (10) - b で表されるリン酸エステル組成物のように、 $R^1$  と  $R^2$  とが異種の基のものであるリン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分とを含むリン酸エステル組成物とすることができる。またさらに、下記式(9) - a 及び (9) - b、並びに下記式(10) - a 及び (10) - b で表されるリン酸エステル組成物のように、 $R^1$  と  $R^2$  とが同一の基と異種の基のものを含有するリン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分とを含む組成物とすることができる。 $R^1$  と  $R^2$  とが異種の基のものであるリン酸モノエステル成分及びリン酸ジエステル成分を含むリン酸エステル組成物と、銅イオンとを反応させたときに、場合によっては反応生成物であるリン酸エステル銅化合物の立体構造に起因して溶解性が低下して、リン酸エステル銅化合物が析出することがある。このため、 $R^1$  と  $R^2$  とが同一の基のものであるリン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分とを含む組成物とすることが好ましい。赤外線吸収特性及び高温時における可視光透過特性の観点から、具体的に例示したリン酸エステル組成物のなかでは、下記式(13) - a 及び (13) - b、又は下記式(14) - a 及び (14) - b で表されるリン酸エステル組成物が特に好ましい。

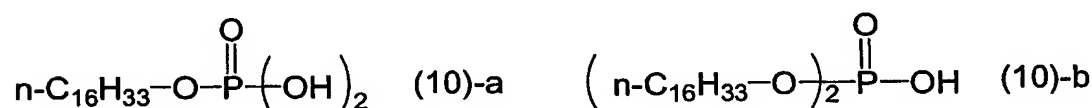
【0045】

【化11】



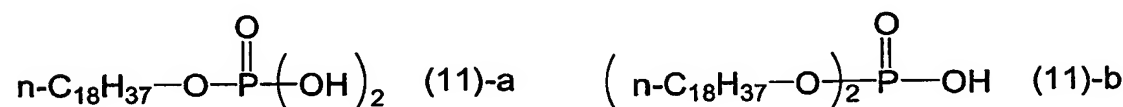
【0046】

【化12】



【0047】

【化13】



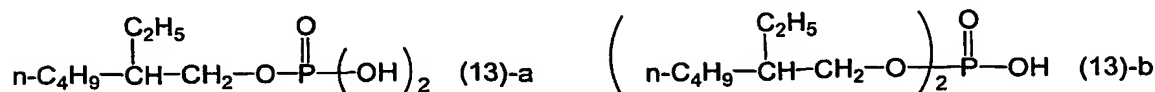
【0048】

【化14】



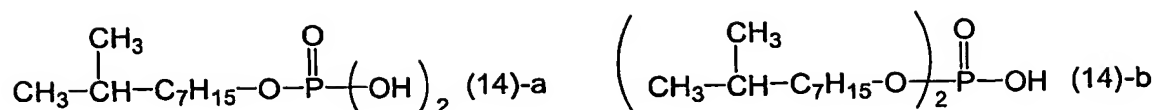
【0049】

【化15】



【0050】

## 【化 16】



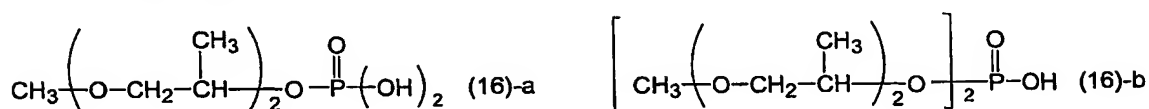
## 【0051】

## 【化 17】



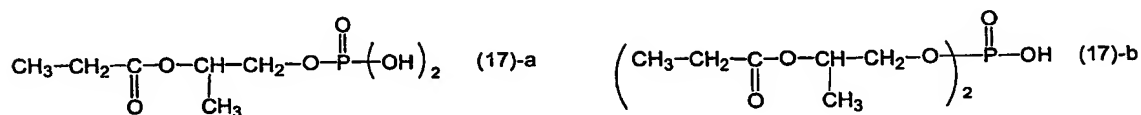
## 【0052】

## 【化 18】



## 【0053】

## 【化 19】



(金属イオンと、リン酸エステル組成物を含む組成物)

本発明の組成物は、銅イオンを主成分とする金属イオンと、上記リン酸エステル組成物を含むものである。

## 【0054】

本発明における「銅イオンを主成分とする金属イオン」とは、銅イオンを全金属イオンの50質量%以上、好ましくは70質量%以上含有する金属イオンを意味する。このようにすることにより、後述の赤外線吸収組成物が銅イオンに特有な光学特性を有効に発現することができる。銅イオンは銅塩から供給することができ、かかる銅塩の具体例としては、酢酸銅、酢酸銅一水和物、蟻酸銅、ステアリン酸銅、安息香酸銅、エチルアセト酢酸銅、ピロリン酸銅、ナフテン酸銅、クエン酸銅等の有機酸の銅塩無水物や水和物、或いは水酸化銅や、塩化銅、硫酸銅、硝酸銅、塩基性炭酸銅等の無機酸の銅塩の無水物や水和物が挙げられる。これらのなかでは、酢酸銅、酢酸銅一水和物、安息香酸銅、水酸化銅、塩基性炭酸銅が好ましく用いられる。また、銅イオン以外の金属イオンとしては、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、ストロンチウム、鉄、マンガン、マグネシウム、ニッケル、クロム、インジウム、チタン、アンチモン、スズ等の金属によるイオンが挙げられる。

## 【0055】

本発明の組成物は、例えば、上記リン酸エステル組成物と銅化合物とを反応させて得ることができる。銅化合物としては、前述した銅塩を用いることができ、リン酸エステル組成物と銅塩との反応は、適宜の条件下で両者を接触させることにより行われる。具体的には、以下の(イ)、(ロ)、(ハ)の方法などを用いることが可能である。

(イ) リン酸エステル組成物と銅塩とを混合して両者を反応させる方法。

(ロ) 適宜の有機溶剤中においてリン酸エステル組成物と銅塩とを反応させる方法。

(ハ) リン酸エステル組成物が有機溶剤中に含有されてなる有機溶剤層と、銅塩が溶解又は分散されて成る水層とを接触させることにより、リン酸エステル組成物と銅塩とを反応させる方法。

## 【0056】

上記(イ)の方法におけるリン酸エステル組成物と銅塩との反応条件は、反応温度が0～150℃、好ましくは40～100℃であり、反応時間が0.5～10時間、好ましくは1～7時間である。

#### 【0057】

上記(ロ)の方法において使用される有機溶剤としては、用いられるリン酸エステル組成物を溶解し得るものであれば、特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のグリコールエーテル類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、ヘキサン、ケロシン、石油エーテル等が挙げられる。また、(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物等の重合性を有する有機溶剤も用いられる。

#### 【0058】

一方、上記(ハ)の方法において使用される有機溶剤としては、水に不溶又は難溶であって、用いられるリン酸エステル組成物を溶解又は分散し得るものであれば、特に限定されず、例えば(ロ)の方法において用いられる有機溶剤として例示したもののうち、芳香族化合物、エーテル類、エステル類、ヘキサン、ケロシン、(メタ)アクリル酸エステル類、芳香族ビニル化合物等が挙げられる。

#### 【0059】

また、銅塩として酸塩を用いた場合には、リン酸エステル組成物と銅塩との反応において、銅塩から陰イオンである酸成分が遊離される。このような酸成分は、リン酸エステル組成物を樹脂に溶解又は分散せしめた樹脂組成物とするときに、その樹脂組成物の耐湿性及び熱安定性を低下させる原因となり得るため、必要に応じて除去することが好ましい。上記(イ)又は(ロ)の方法により本発明の組成物を製造する場合には、リン酸エステル組成物と銅塩とを反応させた後、生成された酸成分(ロ)の方法においては生成された酸成分及び有機溶剤)を蒸留によって除去することができる。

#### 【0060】

さらに、上記(ハ)の方法によって本発明の組成物を製造する場合には、酸成分を除去する好ましい方法として、水に不溶又は難溶の有機溶剤にリン酸エステル組成物が含有されて成る有機溶剤層に、アルカリを添加することによって中和した後、この有機溶剤層と銅塩が溶解又は分散された水層とを接触させることより、リン酸エステル組成物と銅塩とを反応させ、その後、有機溶剤層と水層とを分離する方法がある。

#### 【0061】

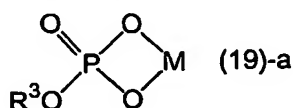
ここで、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。この方法によれば、銅塩から遊離される酸成分とアルカリとによって水溶性の塩が形成され、この塩が水層に移行するとともに、生成されるリン酸エステル組成物は有機溶剤層に移行するため、この水層と有機溶剤層とを分離することにより、酸成分が除去される。

#### 【0062】

上記(イ)～(ハ)の方法で得られた銅イオンとリン酸エステル組成物とを含む組成物の好適な具体例としては、下記式(19)-a；

#### 【0063】

#### 【化20】

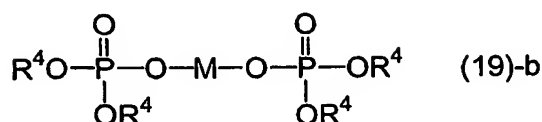


(式中、 $\text{R}^3$ は炭素数が4～18である、アルキル基、オキシアルキレン単位を有する第1の炭化水素基又はエステル結合を有する第2の炭化水素基を示し、Mは銅イオンを示す

。)で表されるリン酸モノエステル成分由来のリン酸モノエステル銅化合物と、下記式 (19) - b ;

【0064】

【化21】



(式中、 $\text{R}^4$ は炭素数が4～18である、アルキル基、オキシアルキレン単位を有する第1の炭化水素基又はエステル結合を有する第2の炭化水素基を示し、互いに同一でも異なってもよい。Mは銅イオンを示す。)で表されるリン酸ジエステル成分由来のリン酸ジエステル銅化合物とを含むものが挙げられるが、これらの構造に限定されない。この組成物においては、リン酸モノエステル銅化合物とリン酸ジエステル銅化合物との割合がモル比で30:70～74:26の範囲内にある。

【0065】

また、上記リン酸エステル組成物を構成する上記式 (19) - a で表されるリン酸モノエステル銅化合物における $\text{R}^3$ としては、上記一般式 (1) で表されるリン酸モノエステル成分における $\text{R}^1$ と同一の置換基を好適な置換基として挙げることができる。またさらに、上記一般式 (19) - b で表されるもののリン酸ジエステル銅化合物における $\text{R}^4$ としては、上記一般式 (2) で表されるリン酸ジエステル成分における $\text{R}^2$ と同一の置換基を好適な置換基として挙げることができる。この場合においても $\text{R}^4$ は、互いに同一でも異なってもよい。

【0066】

また、銅イオンに対するリン酸エステル組成物に含まれる水酸基の合計量の割合 ( $\text{OH}$ 基/ $\text{Cu}$ ) が、モル比で1～6であることが好ましく、より好ましくは1～4であり、更に好ましくは1.5～2.5である。銅イオンの比率が1未満となると、リン酸エステル組成物を樹脂中に分散させることが困難となり、また、赤外線吸収性能や高温時における可視光透過性が不十分となる傾向がある。一方、銅イオンの比率が6を超えると、銅イオンとの配位結合及び/又はイオン結合に関与しない水酸基の割合が過大となるため、このような組成割合の組成物は、吸湿性が比較的大きくなる傾向にある。

【0067】

(赤外線吸収組成物)

本発明の赤外線吸収組成物は、上記リン酸エステル組成物と銅イオンを主成分とする金属イオンとを含むものである。かかる赤外線吸収組成物は、樹脂中に含有されていてもよい。

【0068】

樹脂成分としては、優れた透明性を有するものが用いられ、その具体例としては、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ノルボルネン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル系共重合体およびその部分鹸化物等を挙げることができる。これらの合成樹脂は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることもできる。これらの中では、後述の透光性材料を構成するガラスまたはプラスチック材料に対して高い接着性を有しているポリビニルブチラール系樹脂等のポリビニルアセタール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル系共重合体およびその部分鹸化物から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0069】

また、上記リン酸エステル組成物と銅イオンとを含む組成物を樹脂に含有させて樹脂組成物とする場合には、銅イオンの含有割合が樹脂組成物全体の0.1～20質量%であることが好ましく、より好ましくは0.3～15質量%、更に好ましくは0.5～7質量%である。この割合が0.1質量%未満であるときには、赤外線を高い効率で吸収する性能



が得られない傾向にあり、一方、この割合が20質量%を超えるときには、銅イオンを樹脂中に分散させることが困難となる傾向にある。よって、銅イオンの含有割合が樹脂組成物全体の0.1~20質量%とすることにより、常温のみならずこれよりも高い温度でも可視光透過性や赤外線吸収性能に優れた赤外線吸収性組成物を確実に得ることができる。

#### 【0070】

またさらに、前述の金属イオンの使用割合は、銅イオンを含む全金属イオンにおける50質量%以下であることが好ましく、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。この割合が50質量%を超える場合には、銅イオンとリン酸エステル化合物との結合配位が他の金属イオンの影響を受けるため、赤外線吸収率が十分大きい赤外線吸収性組成物を得ることが困難な傾向にある。

#### 【0071】

さらに、赤外線吸収組成物の70℃におけるヘーズは、70%以下であることが好ましく、50%以下であることがより好ましく、40%以下であることが更に好ましい。かかるヘーズが70%を超えると、高温時における可視光透過性が不十分となる。また、赤外線吸収組成物は、下記式(20)；

$$|H_{70} - H_{25}| \leq \Delta H \% \quad \cdots (20)$$

( $H_{70}$ は70℃における赤外線吸収性組成物のヘーズを示し、 $H_{25}$ は25℃における赤外線吸収性組成物のヘーズを示す。)で表される $\Delta H$ は、45%以下であることが好ましく、35%以下であることがより好ましく、20%以下であることが更に好ましい。かかるヘーズ値の差の絶対値が45%を超えると、高温時における可視光透過性が不十分になる。

。

#### 【0072】

本発明の赤外線吸収組成物は、後述の赤外線吸収複合体の中間層(中間膜)や合わせガラス用中間膜等として好適に用いることができる。赤外線吸収組成物がポリビニルブチラール系樹脂を含有する場合において、中間層の各種機能を高める手段としては、以下の方法が挙げられる。例えば、中間膜の遮音性を向上させる方法としては、中間膜の形状を特開2001-192243号公報に記載されるように適宜変更する方法、可塑剤添加量を特開2001-220183号公報に記載されるように限定する方法、特開2001-226152号公報に記載されるように樹脂改良する方法等が挙げられる。また、中間膜の耐貫通性を向上させる方法としては、 $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアセタールを特公平6-25005号公報に記載されるように使用する方法、特開平10-25390号公報に記載されるように樹脂改良する方法、厚み偏差を特開平11-147736号公報に記載されるように低減する方法等が挙げられる。さらに、接着性、密着性を改良する方法としては、特許2624779号公報に記載されるように放射線グラフト不飽和化する方法、樹脂組成を改良すべく特開平11-322378号公報に記載されるようにシリコンオイルを添加する方法、特開2000-103654号公報に記載されるように樹脂改良する方法、特開2000-128586号公報に記載されるようにアルカリ又はアルカリ土類金属塩を添加する方法、特開2002-505210号公報に記載されるように表面エネルギー改変剤を添加する方法等が挙げられる。

#### 【0073】

また、白化防止方法としては、特開2000-72495号公報に記載されるように分子中に疎水性の大きな炭化水素基を有するシリコンオイルを添加する方法、アルカリ又はアルカリ土類金属塩の添加量を特開2000-128586号公報に記載されるように低減する方法、特開2001-139352号公報に記載されるように樹脂改良する方法、特開2001-163640号公報に記載されるように特定の特性を有する樹脂組成とする方法、特開平6-211548号公報に記載されるようにシランカップリング剤シールする方法等が挙げられる。さらに、貼り合せ時の脱泡方法としては、特開2001-226153号公報に記載されるようにエンボス加工したり、真空内で貼り合せを行う方法等が挙げられる。またさらに、ブロッキング防止法としては、可塑剤添加量を特開平8-109048号公報に記載されるように限定する方法、特開平11-217245号公報

に記載されるように接着力低減物質を付着させる方法、特開 2001-226153 号公報に記載されるようにエンボス加工する方法等が挙げられる。

#### 【0074】

また、紫外線吸収を向上させる方法としては、特公平 4-29697 号公報、特開平 10-194796 号公報又は特開 2000-128587 号公報に記載されるように紫外線吸収剤を添加する方法等が挙げられる。さらに、帯電防止方法としては、特開 2001-240425 号公報に記載されるようにカルボン酸ナトリウム、カリウム塩を添加する方法、特開 2001-261384 号公報に記載されるようにオキシアルキレン化合物を添加する方法等が挙げられる。またさらに、調色方法としては、特開平 9-183638 号公報に記載されるように染料を添加する方法等が挙げられる。さらにまた、遮熱性を向上させる方法としては、特開平 8-309930 号公報に記載されるように Fe 含有ガラスを使用する方法、無機金属として特開 2002-293583 号公報に記載されるように錫ドープ酸化インジウム (ITO) 微粒子及び／又はアンチモンドープ酸化インジウム (ATO) 微粒子を添加する方法、特開 2001-261384 号公報に記載されるようにガラスに銀薄膜を用いる方法、特許 269874 号公報に記載されるように IR 反射積層フィルムを用いる方法、特開平 7-157344 号公報又は特開 2001-39741 号公報に記載されるように有色色素を用いる方法、特許 319271 号公報に記載されるように有色色素、チオ尿素銅化合物を用いる方法等が挙げられる。

(赤外線吸収シート、赤外線吸収フィルム、赤外線吸収コーティング)

本発明の赤外線吸収シート、赤外線吸収フィルム及び赤外線吸収コーティングは、上記赤外線吸収組成物からなるものである。また、赤外線吸収コーティングにおいては、金属イオンとリン酸エステル組成物とを含む上記組成物からなるものであってもよい。

#### 【0075】

ここで、赤外線吸収シートとは、上記赤外線吸収組成物を溶融させて、例えば押出成形により  $250\mu\text{m}$  以上の厚さを有する薄板状に成形したものをいう。また、赤外線吸収フィルムとは、上記赤外線吸収組成物を溶融させて、例えば延伸成形により厚さ  $5\sim 250\mu\text{m}$  の薄い膜状にしたものをいう。またさらに、赤外線吸収コーティングとは、上記赤外線吸収組成物又は上記組成物を適宜の溶剤に溶解又は分散させた赤外線吸収組成物の溶液又は分散液を、必要な面に塗布し溶剤を蒸発させて、その面の一部又は全部に形成される薄膜、被覆物又は薄層をいう。また、赤外線吸収シート又は赤外線吸収フィルムを製造する手段としては、溶融押出成形法、カレンダー成形法、プレス成形法、溶液キャスト法等が好適に使用される。かかる赤外線吸収シート、赤外線吸収フィルム及び赤外線吸収コーティングは、赤外線吸収性及び可視光透過性に優れる。上記赤外線吸収組成物の溶剤への溶解性又は分散性を高めるために、或いは、赤外線吸収コーティングを施した面、すなわち、薄膜等が形成された面の平坦性等を高めるために、溶解補助剤等を添加剤してもよい。このような添加剤としては、例えば、レベリング剤、消泡剤としての各種の界面活性剤が好ましく用いられる。

#### 【0076】

(合わせガラス用中間膜)

本発明の合わせガラス用中間膜は、上記赤外線吸収シート、上記赤外線吸収フィルム又は上記赤外線吸収コーティングからなるものであるため、赤外線を吸収し可視領域の光 (可視光) を吸収しないという銅イオンに特徴的な特性を有する。したがって、上記合わせガラス用中間膜は、可視光に対する透過率が 70% 以上、且つ、波長  $700\sim 1000\text{nm}$  の光に対する透過率が 40% 以下であるという特性を発現でき、優れた赤外線吸収性能と可視光透過性能を有する。

#### 【0077】

合わせガラス用中間膜は、その厚みが  $0.001\sim 10\text{mm}$ 、特に  $0.01\sim 5\text{mm}$  であることが好ましい。合わせガラス用中間膜の厚みが  $0.001\text{mm}$  未満の場合には、赤外線吸収性が高い中間膜を得ることが困難となって、得られる複合体の熱線吸収性が不十分なものとなることがある。一方、合わせガラス用中間膜の厚みが  $10\text{mm}$  を超える場合

には、可視光線の透過率が高い中間膜を得ることが困難となって、得られる複合体の透明性が低いものとなることがある。

**【0078】**

(赤外線吸収複合体)

図1～5は、それぞれ本発明による赤外線吸収複合体の形態の一例を模式的に示す断面図である。図1に示す窓材10(赤外線吸収複合体)は、透光性材料からなるガラス材料やプラスチック材料等からなる板状部材1(基材)上にリン酸エステル組成物及び銅イオンを含む赤外線吸収組成物層2が設けられたものであり、単層ガラス窓又はその母材、合わせガラス窓の単層、複層ガラス窓の一層等に好適に用いることができる。このような構成の窓材10は、板状部材1上の一方面に赤外線吸収組成物を塗布して形成することができる。また、板状部材1上の一方面に赤外線吸収シート、赤外線吸収フィルム、赤外線吸収コーティング又は合わせガラス中間膜をコーティングしたり、貼り合せたり、といった方法で形成することができる。

**【0079】**

また、図2に示す窓材20は、板状部材1の一方面に赤外線吸収組成物層2が設けられ、且つ、他方面にも赤外線吸収組成物層2が設けられたものであり、窓材10と同様に、単層ガラス窓又はその母材、合わせガラス窓の単層、複層ガラス窓の一層等に好適に用いることができる。

**【0080】**

さらに、図3に示す窓材30は、赤外線吸収組成物層2上に更に赤外線吸収組成物層2が設けられたこと以外は、図1に示す窓材10と同様に構成されたものであり、窓材10と同様に、単層ガラス窓又はその母材、合わせガラス窓の単層、複層ガラス窓の一層等に好適に用いることができる。

**【0081】**

またさらに、図4に示す窓材40は、板状部材1上に、赤外線吸収組成物層2、赤外線吸収組成物層2、及び板状部材1を順次積層させて一体化したものであり、合わせガラス窓に好適な一態様である。図4においては、2つの赤外線吸収組成物層2が2枚の板状部材1の中間膜(中間層)として機能している。

**【0082】**

さらにまた、図5に示す窓材50は、板状部材1上に、赤外線吸収組成物層2、板状部材1、及び赤外線吸収組成物層2を順次積層させて一体化したものであり、合わせガラス窓に好適な一態様である。図5においては、1つの赤外線吸収組成物層2が2枚の板状部材1の中間膜(中間層)として機能している。

**【0083】**

上記赤外線吸収複合体は、赤外線を吸収するという銅イオンに特徴的な特性を発現する一方、可視領域の光(可視光)の波長に相当するエネルギー準位をもたないので、可視光は吸収されない。したがって、本発明の赤外線吸収複合体によれば、優れた赤外線吸収性能と可視光透過性能が達成される。

**【0084】**

すなわち、上記赤外線吸収複合体は、可視光に対する透過率が70%以上、且つ、波長700～1000nmの光に対する透過率が40%以下であるという特性を有するものであり、可視光透過特性及び赤外線吸収特性が十分に高められている。さらに、赤外線吸収複合体が合わせガラスである場合においても、かかる合わせガラスは同様の特性を発揮することができる。

**【0085】**

図1～3は、本発明の赤外線吸収複合体の第1の態様であり、赤外線吸収組成物層2と、板状部材1(透光性材料からなる基材)と、を備える赤外線吸収複合体である。赤外線吸収組成物層2としては、上記赤外線吸収組成物、上記赤外線吸収シート、上記赤外線吸収フィルム、上記赤外線吸収コーティング又は上記合わせガラス用中間膜が使用される。

**【0086】**

図4～5は、本発明の赤外線吸収複合体の第2の態様であり、赤外線吸収組成物層2が2枚の板状部材1（透光性材料からなる基材）の間に設けられてなる赤外線吸収複合体である。赤外線吸収組成物層2としては、上記赤外線吸収組成物、上記赤外線吸収シート、上記赤外線吸収フィルム、上記赤外線吸収コーティング又上記合わせガラス用中間膜が使用される。

#### 【0087】

板状部材1を構成する材料としては、可視光透過性を有する透光性材料であれば、特に限定されるものではなく、赤外線吸収複合体（窓材10～50）の用途に応じて適宜選択可能である。硬度、耐熱性、耐薬品性、耐久性等の観点から、上述のようにガラス又はプラスチックが好適に使用される。ガラスとしては、無機ガラス又は有機ガラス等が挙げられる。プラスチックとしては、例えばポリカーボネイト、アクリロニトリルースチレン共重合体、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、ノルボルネン系樹脂等が例示できる。また、基材は、それぞれ同じ種類の材料で構成されていてもよく、或いは互いに異なる材料で構成されていてもよい。

#### 【0088】

また、赤外線吸収組成物層2として上記赤外線吸収組成物を使用する場合には、ヘンシェルミキサー等の混合機により混合する手段、ロール混練機、或いは混練押出機等により混練混合する手段を用いることができる。また、各成分を適宜の有機溶剤に分散させ、この分散液から有機溶剤を除去する手段を用いることができる。

また、上記赤外線吸収シート、上記赤外線吸収フィルム、上記赤外線吸収コーティング又上記合わせガラス用中間膜と、板状部材1とを接着させる手段としては、プレス法、マルチロール法、減圧法などの加圧または減圧により接着する手段、オートクレーブ等を用いて加熱することにより接着させる手段またはこれらの組み合わせによる手段を用いることができる。

#### 【0089】

また、熱線吸収性複合体の板状部材1のうち少なくとも一つの面には、反射低減層又は反射防止層が設けられていてもよい。この反射低減層又は反射防止層としては、無機酸化物、無機ハロゲン化物等より成る公知の材料を用いて、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリングといった種々公知の方法によって形成させることができる。またさらに、板状部材1に特定波長を選択的に吸収及び／又は反射する機能を持つものを用いることができる。例えば、金属イオンを導入したガラスや染料を混合したプラスチック等の選択光吸収特性を持つものや、上記反射低減層を作製する方法と同様の手法で選択光反射特性を付与させたものが挙げられる。さらに、必要に応じて、特定波長の可視光を吸収する可視光吸収剤、例えば、波長500～600nmを選択的に吸収するコバルトイオンを含む金属イオン含有成分等やその他の添加剤が樹脂組成物中に混合されていてもよい。

#### 【0090】

（建材）

本発明の建材は、赤外線吸収複合体を備えるものである。すなわち、建材に上記赤外線吸収組成物を付与されたものであるが、かかる付与する方法としては、例えば、建材に対して、当該組成物からなる赤外線吸収フィルム、赤外線吸収シート又は合わせガラス用中間膜を貼付したり、赤外線吸収組成物と溶剤とを混合して塗布したり、赤外線吸収コーティングと混合してコートしたり、といった方法が挙げられる。また、元の建材がガラス又は透光性プラスチックである場合に、その調製、成形、又は加工時に原材料に、例えば赤外線吸収組成物等を添加・混合するといった簡便な手段を用いることもできる。

また、上記建材は、可視光に対する透過率が70%以上、且つ、波長700～1000nmの光に対する透過率が40%以下であるという特性を有するものであり、可視光透過特性及び赤外線吸収特性が十分に高められている。

#### 【実施例】

#### 【0091】

以下、本発明の好適な実施例についてさらに詳細な説明するが、本発明はこれらの実施

例に限定されるものではない。

【0092】

(実施例1)

リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との割合が、モル比で50:50の2-エチルヘキシルリン酸混合物(東京化成製)2.76gと、ジ-2-エチルヘキシルリン酸(東京化成製)2.24gとを混合し、リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との割合が、モル比で30:70のリン酸エステル組成物を作製した。このリン酸エステル組成物に、酢酸銅一水和物を2.24g、トルエン15gを加え、脱酢酸還流を行い、更にトルエンを留去し、銅イオンとリン酸エステル組成物とを含む組成物を得た。得られた組成物1.0gに、ポリピニルブチラール樹脂(エスレックBL-1、積水化学(株)製)9.0gを加え混合して赤外線吸収組成物を得た後、プレス機(WF-50、神藤金属工業製)により85℃で数回プレスし、更に120℃で数回プレスを行って混練成形し、厚さ1.0mm、30mmφ以上の均一な面を有する赤外線吸収シートを作製した。

【0093】

(実施例2)

実施例1記載の2-エチルヘキシルリン酸混合物3.29gと、ジ-2-エチルヘキシルリン酸1.71gとを混合し、リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との割合が、モル比で35:65のリン酸エステル組成物を作製し、酢酸銅一水和物2.38gを用いたこと以外は実施例1と同様にして、赤外線吸収シートを得た。

【0094】

(実施例3)

実施例1記載の2-エチルヘキシルリン酸混合物3.83gと、ジ-2-エチルヘキシルリン酸1.71gとを混合し、リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との割合が、モル比で40:60のリン酸エステル組成物を作製し、酢酸銅一水和物2.51gを用いたこと以外は実施例1と同様にして、赤外線吸収シートを得た。

【0095】

(実施例4)

実施例1記載の2-エチルヘキシルリン酸混合物を5.00gに酢酸銅一水和物2.78g、トルエン15gを加え、脱酢酸還流を行い、更にトルエンを留去し、銅イオンとリン酸エステル組成物とを含む組成物を得たこと以外は実施例1と同様にして、赤外線吸収シートを得た。

【0096】

(実施例5)

リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との割合が、モル比で50:50のn-ブチルリン酸混合物(東京化成製)5.00gと酢酸銅一水和物2.37gを用いて銅イオンとリン酸エステル組成物とを含む組成物を得たこと以外は実施例1と同様にして、赤外線吸収シートを得た。

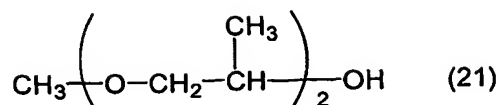
【0097】

(実施例6)

トルエン溶剤100gに下記式(21)で示されるアルコール296.4g(2.0モル)を溶解して溶液を調整し、この溶液を5℃に維持しながら五酸化二リン94.6g(0.66モル)を少しずつ加え、全量を攪拌混合後、15時間攪拌を継続した。次いで、60℃で8時間攪拌混合後、水7mlを加えた後に100℃に昇温し、3時間攪拌した。反応終了後にトルエンおよび未反応の下記式(21)で示されるアルコールを減圧下で留去し、リン酸エステル組成物を265g得た。得られたリン酸エステル組成物を<sup>31</sup>P-NMRにて分析した結果、リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との割合が、モル比で50:50であることを確認した。得られたリン酸エステル組成物を5.00gと酢酸銅一水和物4.50gを用いて銅イオンとリン酸エステル組成物とを含む組成物を得たこと以外は実施例1と同様にして、赤外線吸収シートを得た。

【0098】

【化22】

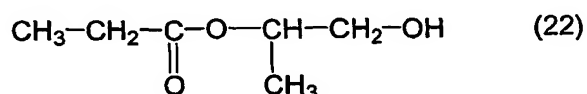


(実施例7)

上記式(21)で示されるアルコールの代わりに、下記式(22)で示されるアルコール132.2g(2.0モル)を用いた以外は実施例6と同様の方法によりリン酸エステル組成物を得た。得られたリン酸エステルを<sup>31</sup>P-NMRにて分析した結果、リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との割合が、モル比で50:50であることを確認した。得られたリン酸エステル組成物を5.00gと酢酸銅一水和物4.71gを用いて銅イオンとリン酸エステル組成物とを含む組成物を得たこと以外は実施例1と同様にして、赤外線吸収シートを得た。

【0099】

【化23】



(実施例8)

リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との割合が、モル比で50:50の8-メチル-1-ノニルリン酸混合物(商品名AP-10、大八化学製)5.00gと酢酸銅一水和物2.43gを用いて銅イオンとリン酸エステル組成物とを含む組成物を得たこと以外は実施例1と同様にして、赤外線吸収シートを得た。

【0100】

(比較例1)

実施例1記載のジ-2-エチルヘキシルリン酸を66.6gに酢酸銅一水和物20.0g、トルエン180gを加え、脱酢酸還流を行い、更にトルエンを留去し、銅イオンとリン酸エステル組成物とを含む組成物を得たこと以外は実施例1と同様にして、赤外線吸収シートを得た。

【0101】

(比較例2)

実施例1記載の2-エチルヘキシルリン酸混合物1.00gと、ジ-2-エチルヘキシルリン酸4.00gとを混合し、リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との割合が、モル比で10:90のリン酸エステル組成物を作製し、酢酸銅一水和物を1.76g用いたこと以外は実施例1と同様にして、赤外線吸収シートを得た。

【0102】

(比較例3)

実施例1記載の2-エチルヘキシルリン酸混合物2.00gと、ジ-2-エチルヘキシルリン酸3.00gとを混合し、リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との割合が、モル比で20:80のリン酸エステル組成物を作製し、酢酸銅一水和物を2.00g用いたこと以外は実施例1と同様にして、赤外線吸収シートを得た。

【0103】

(比較例4)

実施例1記載の2-エチルヘキシルリン酸混合物2.50gと、ジ-2-エチルヘキシルリン酸2.50gとを混合し、リン酸モノエステル成分とリン酸ジエステル成分との割合が、モル比で25:75のリン酸エステル組成物を作製し、酢酸銅一水和物を2.18g用いたこと以外は実施例1と同様にして、赤外線吸収シートを得た。

【0104】

## (加熱時における外観評価)

実施例 1～8 及び比較例 1～4 で得られた赤外線吸収シートを、クレラップ（商品名、呉羽化学工業（株）製）に包んで防水し試験サンプルを作製した。この試験サンプルを 70℃の湯浴に 20 秒間浸漬した。湯浴から試験サンプルを取り出した後、赤外線吸収シートの外観を目視で観察し、以下の基準に従って評価した。評価結果を表 1 に示す。

◎：全く曇りが見られず、透明性が維持されている。

○：若干曇りが見られるものの、ほぼ透明性が維持されている。

△：半透明状態である。

×：不透明である。

## 【0105】

## (ヘーズの測定)

実施例 1～8 及び比較例 1～4 で得られた赤外線吸収シートについて、70℃の湯浴に 20 秒間浸漬した前後のヘーズを濁度計（製品名 NDH-1001DP、日本電色工業製）を用いて測定した。測定結果を表 1 に示す。

## 【0106】

【表 1】

		実施例								比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
リン酸エステル の成分比率 (mol%)	モノエステル	30	35	40	50	50	50	50	50	0	10	20	25
	ジエステル	70	65	60	50	50	50	50	50	100	90	80	75
ヘーズ (%)	浸漬前(25°C)	20.0	15.9	18.8	10.2	46.1	28.1	63.2	13.8	15.0	18.8	19.7	26.6
	浸漬後(70°C)	62.9	47.1	36.7	10.5	44.1	29.4	62.7	13.9	86.6	85.4	76.9	74.1
Δヘーズ  (%)		42.9	31.2	17.9	0.3	2.0	1.3	0.5	0.1	71.6	66.6	57.2	47.5
外観評価		○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	△

(分光透過率測定 1)

実施例 4 で調製した赤外線吸収組成物について、分光光度計 (U-4000、(株) 日立製作所製) を用いて、分光測定を行った。測定結果の分光スペクトルを図 6 に示す。可視光透過率は、7.7 % であった。



## 【0107】

## (分光透過率測定2)

実施例4の赤外線吸収シートを用いた合わせガラスについて、分光光度計(U-4000、(株)日立製作所製)を用いて、分光測定を行った。測定結果の分光スペクトルを図7に示す。可視光透過率は、71%であった。なお、合わせガラスは、以下のようにして作製した。

## 【0108】

赤外線吸収シートを76mm×26mmの大きさに切断し、その両端から透明なスライドガラス(縦76mm×横26mm×厚さ1.1mm)で挟み込み、100℃の湯浴に浸漬して2時間放置し、合わせガラスを得た。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0109】

【図1】本発明による赤外線吸収複合体の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明による赤外線吸収複合体の一例を模式的に示す断面図である。

【図3】本発明による赤外線吸収複合体の一例を模式的に示す断面図である。

【図4】本発明による赤外線吸収複合体の一例を模式的に示す断面図である。

【図5】本発明による赤外線吸収複合体の一例を模式的に示す断面図である。

【図6】実施例4の赤外線吸収組成物の分光スペクトルの測定結果の一例を示すグラフである。

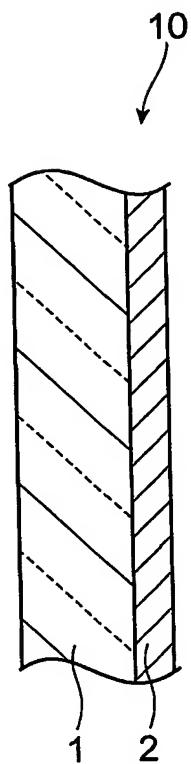
【図7】実施例4の赤外線吸収シートを用いた合わせガラスの分光スペクトルの測定結果の一例を示すグラフである。

## 【符号の説明】

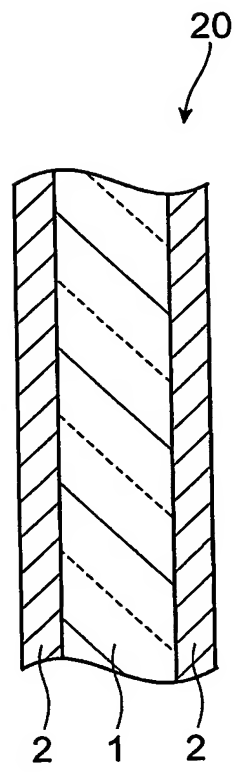
## 【0110】

1…板状部材(基材)、2…赤外線吸収組成物層、10、20、30、40、50…窓材(赤外線吸収複合体)。

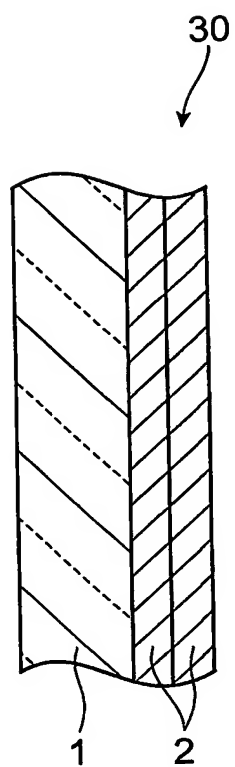
【書類名】 図面  
【図 1】



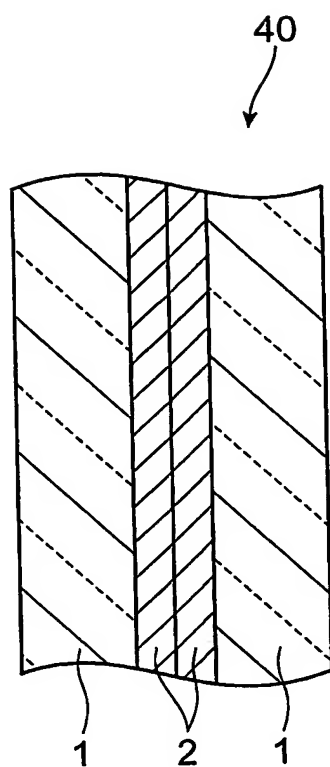
【図 2】



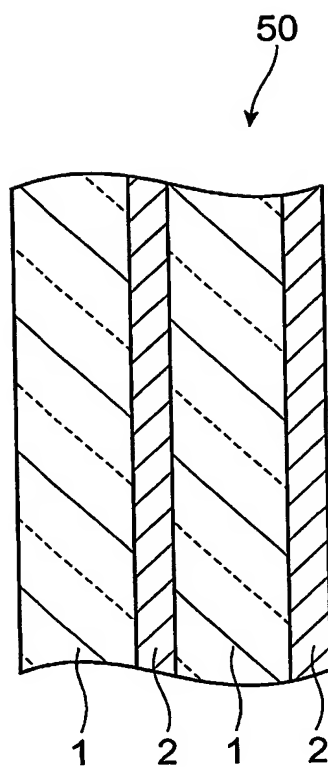
【図 3】



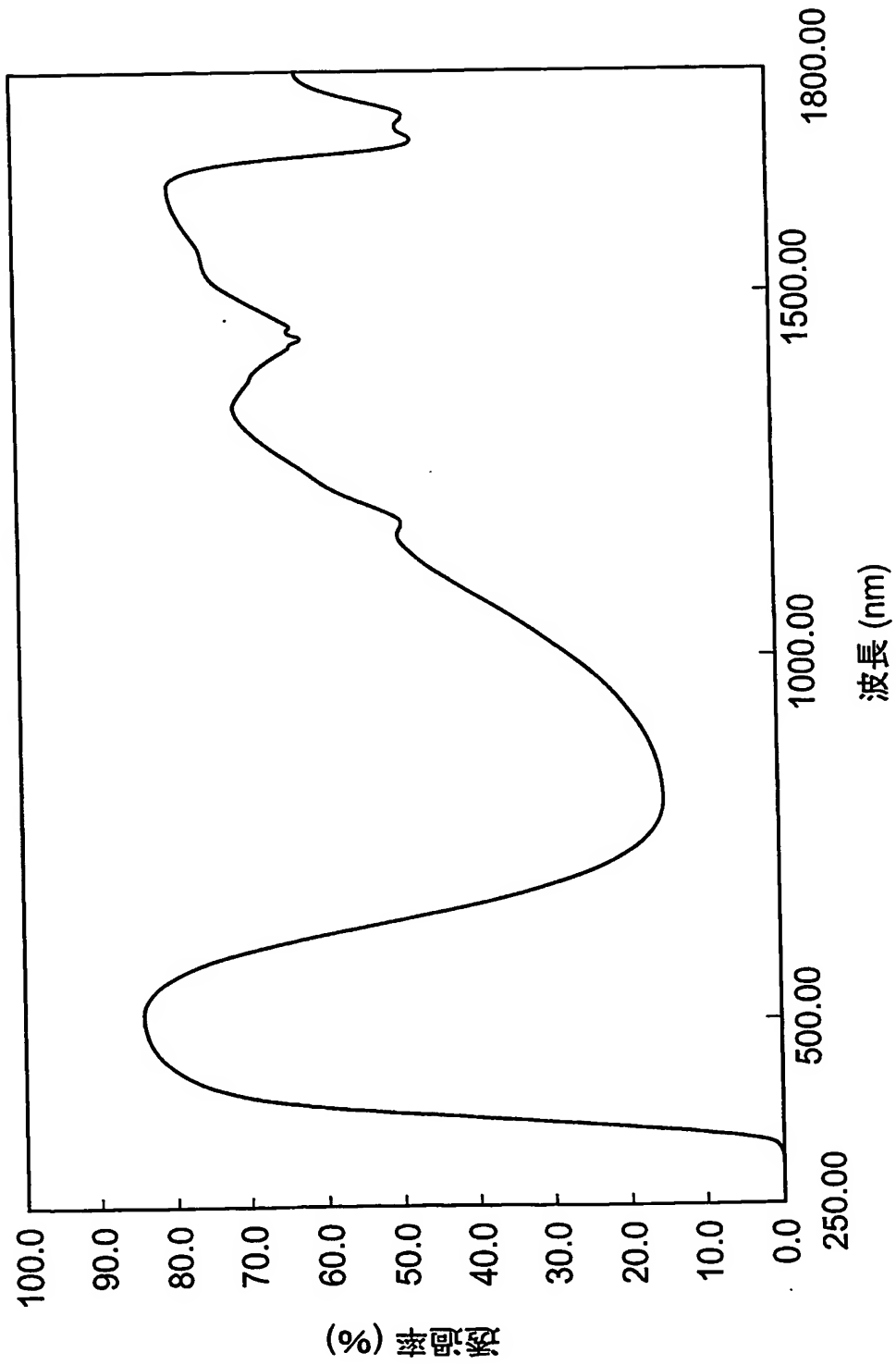
【図 4】



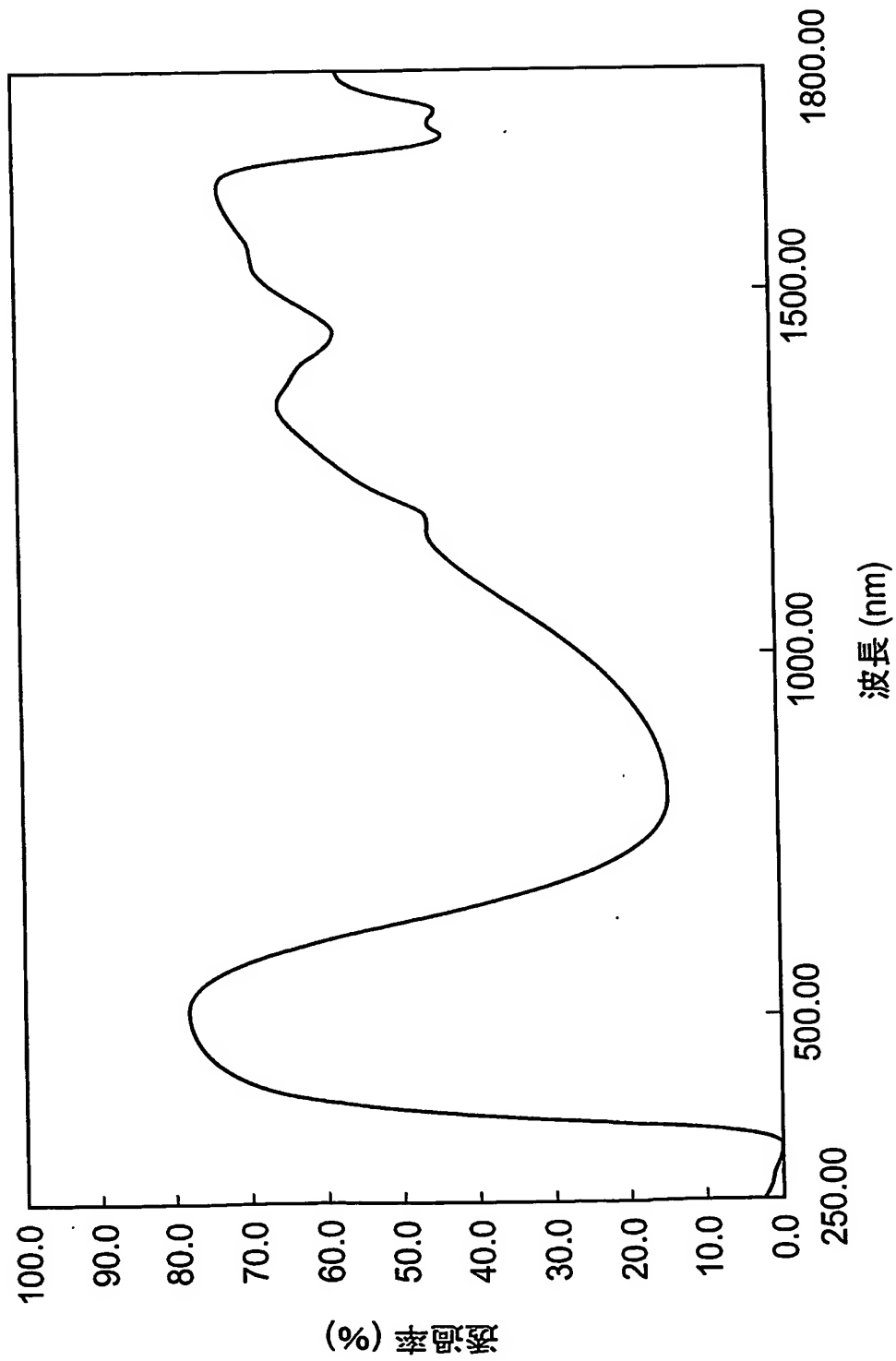
【図 5】



【図 6】



【図 7】





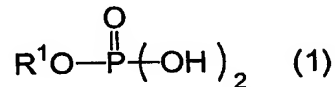
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 常温のみならずこれよりも高い温度においても高い可視光透過率を有し、赤外線吸収性能にも優れるリン酸エステル組成物を提供すること。

【解決手段】 下記式(1)；

【化1】

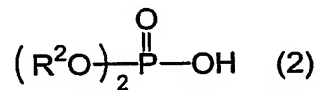


(式中、 $\text{R}^1$ は、炭素数が4～18であり、且つ、アルキル基、オキシアルキレン単位を有する第1の炭化水素基又はエステル結合を有する第2の炭化水素基を示す。)

で表されるリン酸モノエステル成分と、

下記式(2)；

【化2】



(式中、 $\text{R}^2$ は、炭素数が4～18であり、且つ、アルキル基、オキシアルキレン単位を有する第1の炭化水素基又はエステル結合を有する第2の炭化水素基を示し、互いに同一でも異なってもよい。)

で表されるリン酸ジエステル成分と、を含んでおり、

前記リン酸モノエステル成分と前記リン酸ジエステル成分との割合がモル比で30：70～74：26である、

ことを特徴とするリン酸エステル組成物。

【選択図】 なし

特願 2003-284508

出願人履歴情報

識別番号

[000001100]

1. 変更年月日

1990年・8月28日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

氏名

呉羽化学工業株式会社